

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113288
(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L 57/00
C08F 2/40
C08F 4/40
C08F 8/26
C08K 5/541
C08L 33/00
C08L 83/05

(21)Application number : 2002-219987
(22)Date of filing : 29.07.2002

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIKI
HASEGAWA NOBUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001229560 Priority date : 30.07.2001 Priority country : JP

(54) CURING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curing composition excellent in properties for retaining a shape until the composition is cured so that improvement and the like of workability, a line speed (working efficiency) on the spot or the like are possible in the curing composition comprising a vinyl polymer excellent in oil resistance, heat resistance, weatherability and the like and capable of being cured by hydrosilylation reaction.

SOLUTION: This curing composition comprises (A) a vinyl polymer (I) containing at least one alkenyl group which can be reacted in hydrosilylation, (B) a hydrosilyl group-containing compound (II) and (C) a thixotropy-imparting agent (III).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-113288

(P2003-113288A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/40		C 0 8 F 2/40	4 J 0 1 1
4/40		4/40	4 J 0 1 5
8/28		8/28	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/541		C 0 8 L 33/00	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-219987(P2002-219987)

(22)出願日 平成14年7月29日(2002.7.29)

(31)優先権主張番号 特願2001-229560(P2001-229560)

(32)優先日 平成13年7月30日(2001.7.30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 中川 佳樹

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社大阪工場内

(72)発明者 長谷川 伸洋

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】耐油性、耐熱性、耐候性等に優れたビニル系重合体からなる、ヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化性組成物において、作業性の向上や現場等でのラインスピード(作業効率)の向上等が可能となる、硬化に至るまでの形状保持に優れた硬化性組成物を提供する。

【解決手段】以下の3成分:

(A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体(I)

(B)ヒドロシリル基含有化合物(II)、

(C)チキソ性付与剤(III)を必須成分とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の3成分：

- (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体(I)
 (B) ヒドロシリル基含有化合物(II)、
 (C) チキン性付与剤(III)を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】ビニル系重合体(I)の分子量分布が1.8未満である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体(I)の主鎖が(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造される場合の請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体(I)が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】ビニル系重合体(I)がアクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】ビニル系重合体(I)がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】ビニル系重合体(I)の主鎖がリビングラジカル重合法により製造されるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項9】原子移動ラジカル重合が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることを特徴とする請求項8記載の硬化性組成物。

【請求項10】触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項9記載の硬化性組成物。

【請求項11】触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】(A)成分が以下の工程：

- (1) ビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合法により重合することにより、一般式(1)で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、

$$-C(R^1)(R^2)(X) \quad (1)$$

(式中、 R^1 および R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を示す。)

(2) 前記重合体の末端ハロゲンをヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する置換基に変換する；により

得られるビニル系重合体である請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項13】(A)成分が以下の工程：

- (1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を製造し、
 (2) 続いて重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる；により得られるビニル系重合体である請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10 【請求項14】ビニル系重合体(I)中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体の末端に含有される請求項1～13のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項15】ヒドロシリル基含有化合物(II)がオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1～14のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、アルケニル基含有ビニル系重合体と、ヒドロシリル基含有化合物および分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物を必須成分とする硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アルケニル基含有ビニル系重合体をヒドロシリル基含有化合物と架橋させることにより硬化性組成物を得る方法が特開平9-272714等に開示されている。

30 【0003】しかしながら、硬化性組成物の作業性、加工性等を改善するために、主成分に比して粘度の低い可塑剤等を添加して希釈したり、また、硬化性組成物全体を加温したりする等により低粘度化するが、低粘度化すると、硬化性組成物が硬化するまでにその形状を保持できず、垂れ(レベリング)等により被着体からはみ出し、液状ガasket等としての性能低下が懸念されていた。

【0004】一方、多少作業性を犠牲にしても、硬化性組成物の粘度を高くして垂れ難くしても、硬化性組成物を硬化させる際に室温よりも高い温度で加熱することもあり、その際に低粘度化して、硬化に至るまでの形状保持性が悪いことがあった。そのため、施工時の作業性(作業効率)と形状保持性の両立が望まれる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐油性、耐熱性、耐候性等に優れたビニル系重合体からなる、ヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化性組成物において、作業性の向上や現場等でのラインスピード(作業効率)の向上等が可能となる、硬化に至るまでの形状保持に優れた硬化性組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ね、アルケニル基含有ビニル系重合体をヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化系（付加型硬化系）に適用する際に、チキソ性付与剤を添加することで、硬化に至るまでの形状保持に優れた組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、以下の3成分：

- (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体（I）
- (B) ヒドロシリル基含有化合物（II）、
- (C) チキソ性付与剤（III）を必須成分とする硬化性組成物に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、以下の3成分：

- (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体（I）
- (B) ヒドロシリル基含有化合物（II）、
- (C) チキソ性付与剤（III）を必須成分とする硬化性組成物に関するものである。

【0008】以下に本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<ビニル系重合体（I）について>>

<主鎖>本発明のビニル系重合体（I）の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-tert-ブチル、（メタ）アクリル酸-n-ペンチル、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トリイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、γ-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロプロピルエチル、（メタ）アクリル

酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0009】本発明の重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムに

ておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0010】本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000,000の範囲が好ましく、1000～100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。

＜重合体の合成法＞本発明のビニル系重合体（I）は種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合の中でも制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。

【0011】アルケニル基の導入方法としては重合反応系中で直接アルケニル基を導入する方法、特定の官能基を有するビニル系重合体を合成し、特定の官能基を1段階あるいは数段階の反応でアルケニル基に変換する方法が挙げられる。以下にこれらの合成方法について詳述する。

ラジカル重合

ラジカル重合法による官能基を有するビニル系重合体の合成方法は「一般的なラジカル重合法」と「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0012】「一般的なラジカル重合法」とはアゾ系化合物、過酸化物等の重合開始剤を用いて特定の官能基を有するビニル系モノマー（以下、「官能性モノマー」という。）と他のビニル系モノマーとを単に共重合させる方法である。一方、「制御ラジカル重合法」とは末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な方法である。

一般的なラジカル重合

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であり、本発明においても利用することができるが、共重合であることから特定の官能基は確率的にしか重合体中に導入されない。従って官能化率の高い重合体を得る場合には、官能性モノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

制御ラジカル重合

「制御ラジカル重合法」は「連鎖移動剤法」と「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0013】「制御ラジカル重合法」は特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合を行うことを特徴とし、末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる。一方、「リビングラジカル重合法」は特殊な重合系を用いることにより重合体生長末端が停止反応などの副反応を起こさずに生長することを特徴とする。その結果、「リ

ビングラジカル重合法」ではほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる。

連鎖移動法

「連鎖移動剤法」は「一般的なラジカル重合法」と比べて比較的定量的に重合体末端に官能基を導入することができるため本発明においても利用可能である。しかし、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、連鎖移動剤の回収等の処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く粘度の高い重合体になってしまうという問題もある。

【0014】連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0015】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

リビングラジカル重合

ラジカル重合は重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため一般的には制御が難しいとされている。しかしながら「リビングラジカル重合法」は上述の重合法とは異なり、ラジカル重合でありながら停止反応等の副反応が起こりにくく分子量分布の狭い（ M_w/M_n が1.1～1.5程度）重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができるという特徴を有する。

【0016】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0017】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0018】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）、19

94年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトボルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュルズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0019】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいため、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュルズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいは Sawamotoら、マクロモレキュルズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0020】本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、 Cu(I) を触媒として用いた時の Cu(II) に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999、32、2872参照)。

【0021】本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0022】以下に、リビングラジカル重合について説明する。

【0023】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル ($=\text{N-O}\cdot$) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2,

2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミノオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

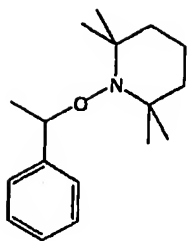
【0024】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0025】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0026】Macromolecules 1995、28、2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0027】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

【0028】上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

【0029】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ 、

（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(H)(X)-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ 、

（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C_6H_4-SO_2X$

（上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

【0030】有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式（1）に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。

$-C(R^1)(R^2)(X)$ (1)

（式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。）

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する

官能基とともに重合を開始しない特定の官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の官能基を、他方の主鎖末端に一般式（1）に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。このような特定の官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0031】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式（2）に示す構造を有するものが例示される。

$R^2R^1C(X)-R^3-R^4-C(R^5)=CH_2$ (2)

（式中、 R^1 は水素、またはメチル基、 R^2 、 R^3 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^4 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^5 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

置換基 R^1 、 R^2 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^3 と R^4 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0032】一般式（2）で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

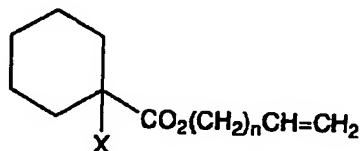
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、
 $H_2CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

$(H_2C)_mC(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

$CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

【0033】

【化2】



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数）

$XCH_2C(O)O(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

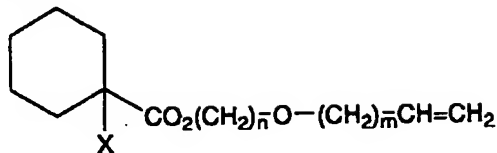
$H_2CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

$(H_2C)_mC(X)C(O)O(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

$CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

【0034】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂ 10

o, m, p-CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂,

o, m, p-CH₂CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

o, m, p-CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

o, m, p-CH₂CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(式中、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁹は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0035】一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、

CH₂=CHC(H)(X)CH₃、CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃、

CH₂=CHC(H)(X)CH₃、

CH₂=CHC(H)(X)(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、

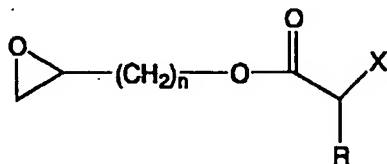
CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂、

CH₂=CHC(H)(X)C₆H₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₁₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₂₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₆、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₈、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₂₀、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₂₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃₂₄、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₋₃

素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数）上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0040】

〔化4〕

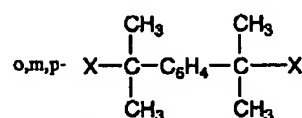
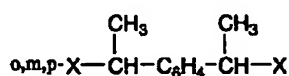
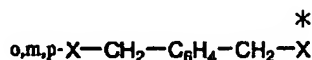


10.

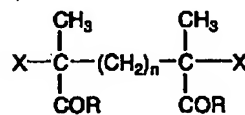
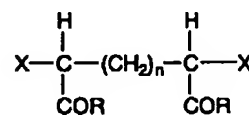
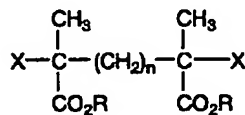
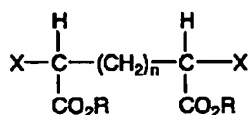
＊（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数）本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0041】

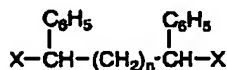
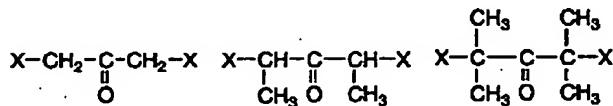
〔化5〕



（式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



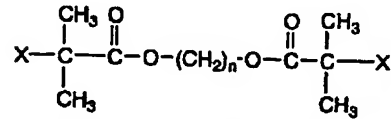
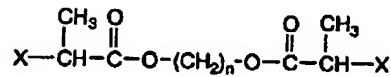
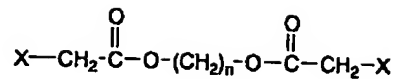
（式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



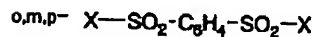
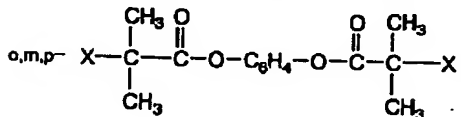
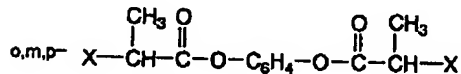
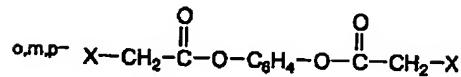
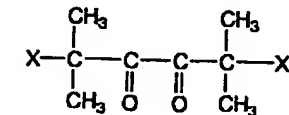
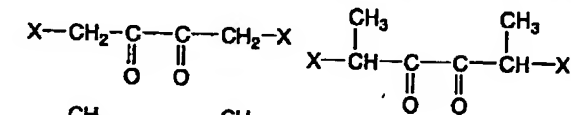
（式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数）

【0042】

〔化6〕



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0043】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0044】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体(RuCl

₂(PPh₃)₃)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(FeCl₂(PPh₃)₂)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl₂(PPh₃)₂)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体(NiBr₂(PBu₃)₂)も、触媒として好適である。

【0045】重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系

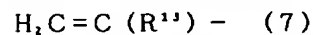
溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0046】限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

<ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基>

アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式(7)で表されるものであることが好ましい。



(式中、R¹¹は水素又は炭素数1～20の有機基を示す。)

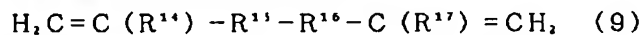
一般式(7)において、R¹¹は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)₂、-C(CH₃)₂-(CH₂)_n-CH₃、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-C₆H₅、-C₆H₄(CH₃)、-C₆H₄(CH₃)₂、-(CH₂)_n-C₆H₅、-(CH₂)_n-C₆H₄(CH₃)、-(CH₂)_n-C₆H₄(CH₃)₂、

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)これらの内では、R¹¹としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0047】さらに、限定はされないが、重合体(1)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

【0048】アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式 *



(式中、R¹¹は水素またはメチル基を示し、R¹⁶は-C(O)O-、またはo-, m-, p-フェニレン基を示し、R¹⁶は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基を示す)一般式(9)において、R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-

*は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

アルケニル基の位置

本発明の硬化性組成物の硬化物にゴムのな性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基が分子鎖末端に有するものである。

【0049】上記アルケニル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に関示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、アルケニル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、Mw/Mnで表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

【0050】以下に本発明のアルケニル基について説明する。

<アルケニル基導入法>以下にビニル系重合体へのアルケニル基導入法について説明するが、これらに限定されるものではない。

アルケニル基の導入方法

(A-a) ラジカル重合、好ましくはリビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

【0051】

CH(CH₂CH₃)₂、-C(CH₃)₂-(CH₂)_n-CH₃、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-C₆H₅、-C₆H₅、-C₆H₄(CH₃)、-C₆H₄(CH₃)₂、-(CH₂)_n-C₆H₅、-(CH₂)_n-C₆H₄(CH₃)、-(CH₂)_n-C₆H₄(CH₃)₂、

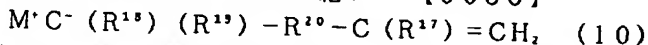
(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)これらの内では、R¹⁷としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0052】なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムのな性質を期待する場合には重合反応の終期あるい

は所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0053】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジェン、1, 7-オクタジェン、1, 9-デカジェンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0054】(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結

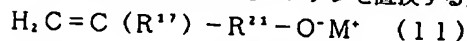


(式中、 R^{18} は上記に同じ。 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。)

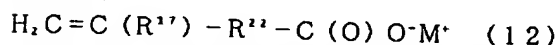
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられるが、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。なお、置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0057】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0058】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{22} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)



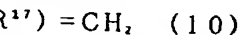
(式中、 R^{22} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい) などが挙げられる。

【0059】本発明では(A-a)(A-b)のような

* 合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0055】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

【0056】



アルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、ビニル系重合体の合成方法としてリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0060】(A-c) から(A-f) に挙げられるような反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を利用する方法においては、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としてハロゲン化物を連鎖移動剤とする連鎖移動重合法又は有機ハロゲン化物若しくはハロゲン化スルホン化合物を開始剤とする原子移動ラジカル重合法が好ましいが、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0061】(A-a) から(A-f) の中でも制御がより容易である点から(A-b)、(A-f) の方法が好ましい。以下に(A-b)、(A-f) の導入方法について詳述する。

ジエン化合物添加法 [(A-b) 法]

(A-b) 法は、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により得られるビニル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物(以下、ジエン化合物という。)を反応させることを特徴とする。

【0062】ジエン化合物の少なくとも2つのアルケニル基は互いに同一又は異なってもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基 $[CH_2=C(R)-R']$; R は水素又は炭素数1~20の有機基、 R' は炭素数1~20の有機基であり、 R と R' は互いに結合して環状構造を有していてもよい。] 又は内部アルケニル基 $[R'-C(R)=C(R)-R']$; R は水素又は炭素数1~20の有機基、 R' は炭素数1~20の有機基であり、二つの R 若しくは二つの R' は互いに同一であってもよく異なってもよい。二つの R と二つの R' のうちいずれか二つが互いに結合して環状構造を有していてもよい。] のいずれでもよいが、末端アルケニル基がより好ましい。 R は水素又は炭素数1~20の有機基であるが、炭素数1~20の有機基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が好ましい。これらの中でも R としては水素又はメチル基が特に好ましい。

【0063】また、ジエン化合物のアルケニル基のう

ち、少なくとも2つのアルケニル基は共役していてもよい。

【0064】ジエン化合物の具体例としては例えば、イソプレン、ビベリレン、ブタジエン、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

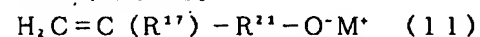
【0065】ビニル系モノマーのリビングラジカル重合を行い、得られた重合体を重合系より単離した後、単離した重合体とジエン化合物をラジカル反応させることにより、目的とする末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることも可能であるが、重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後にジエン化合物を重合反応系中に添加する方法が簡便であるのでより好ましい。

【0066】ジエン化合物の添加量は、ジエン化合物のアルケニル基のラジカル反応性によって調節する必要がある。2つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対してジエン化合物は当量又は小過剰量程度でもよいが、2つのアルケニル基の反応性が等しい又はあまり差がないときには2つのアルケニル基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン化合物の添加量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

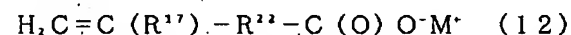
求核置換法 [(A-f) 法]

(A-f) 法は反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換することを特徴とする。

【0067】アルケニル基を有するオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンとしては特に限定されないが、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるものが挙げられる。



(式中、 R^{11} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{11} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)



(式中、 R^{12} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{12} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの具体例としては、例えばアンモニウム；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当量である。

【0068】上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、アリルアルコール等のアルケニルアルコールの塩；エチレングリコールモノアリルエーテル等のアリロキシアルコール類の塩；アリルフェノール、アリロキシフェノール等のアルケニル基含有フェノール性水酸基塩；10-ウンデシレン酸、4-ペンテン酸、ビニル酢酸等のアルケニル基含有カルボン酸塩；等が挙げられる。

【0069】 M^+ は対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【0070】オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの使用量は、ハロゲンに対して過剰量であればよく、好ましくは1~5当量、より好ましくは1~2当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。

【0071】この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、比較的極性の高い溶媒が好ましく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等の極性溶媒がより好ましい。反応温度は限定されないが、一般に0~150℃、より好ましくは室温~100℃である。

【0072】また、反応促進剤として反応系にアミン類、アンモニウム塩、クラウンエーテル類等を添加してもよい。

【0073】オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの代りに前駆体であるアルコール又はカルボン酸を用いて反応系中で塩基と作用させることによりオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンを調製してもよい。

【0074】ビニル系重合体の側差又は主鎖中にエステル基が存在する場合には求核性の高いオキシアニオンを用いるとエステル交換を引き起こす可能性があるため求核性の低いカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

水酸基からアルケニル基への変換方法

アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

【0075】(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0076】(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0077】(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

【0078】(A-k) 水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基にアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる方法。アルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に限定されないが、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが挙げられる。

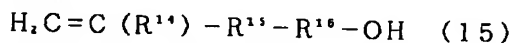
【0079】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0080】よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

水酸基を有するビニル系重合体の合成方法

(B) および(A-g)~(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0081】(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムのな性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0082】(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

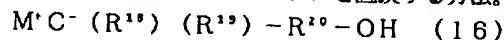
【0083】(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0084】(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0085】(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0086】(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0087】(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



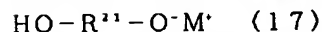
(式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は上記に同じ)

R^{17} 、 R^{18} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基)等が挙げられるが、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、

炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0088】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0089】(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)

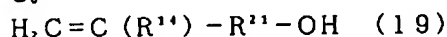


(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

M^+ 、反応条件、溶媒等については(A-f)の説明で述べたものすべてを好適に用いることができる。

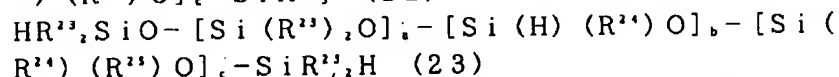
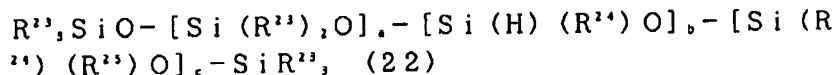
(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0090】このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{21} および R^{24} は上述したものと同様である。)

*30

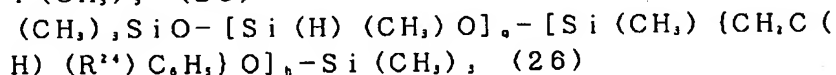
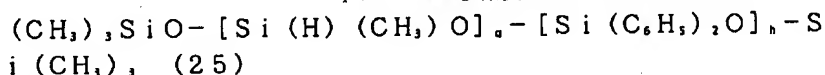
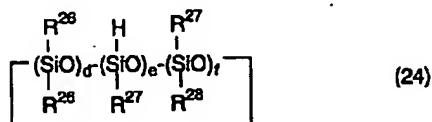


(式中、 R^{23} および R^{24} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{23} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

一般式(24)で表される環状シロキサン；

【0094】

【化7】



* 上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリールアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。等が挙げられる。

【0091】本発明では(B-a)~(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、ビニル系重合体の合成方法としてリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0092】(B-f)から(B-i)に挙げられるような反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を利用する方法においては、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としてハロゲン化合物を連鎖移動剤とする連鎖移動重合法又は有機ハロゲン化合物若しくはハロゲン化スルホン化合物を開始剤とする原子移動ラジカル重合法が好ましいが、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

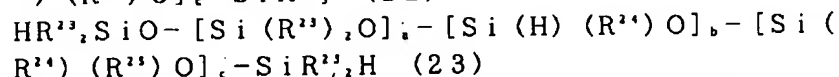
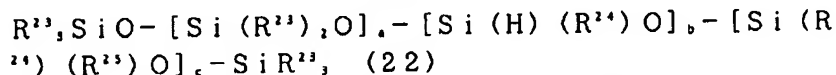
【0093】(B-a)から(B-j)の合成方法のなかでも制御がより容易である点から(B-b)、(B-i)の方法が好ましい。

<<ヒドロシリル基含有化合物(11)について>>

(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては、

(A)成分のアルケニル基を少なくとも1個の有するビニル系重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、一般式(22)または(23)で表される鎖状ポリシロキサン；

*30

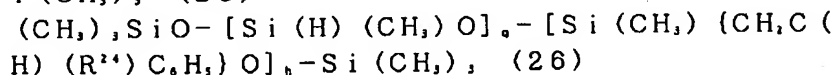
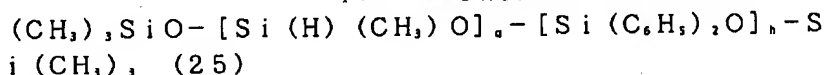


(式中、 R^{23} および R^{24} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{23} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。

40

【0095】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式(25)、(26)で表される鎖状シロキサンや、一般式(27)、(28)で表される環状シロキサンが好ましい。

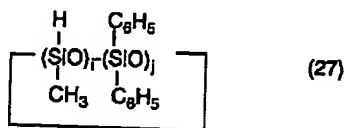
*30



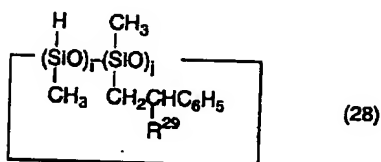
(式中、 R^{29} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

【0096】

【化8】



(27)



(28)

(式中、 R^{29} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

(B)成分の少なくとも1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(22)から

20

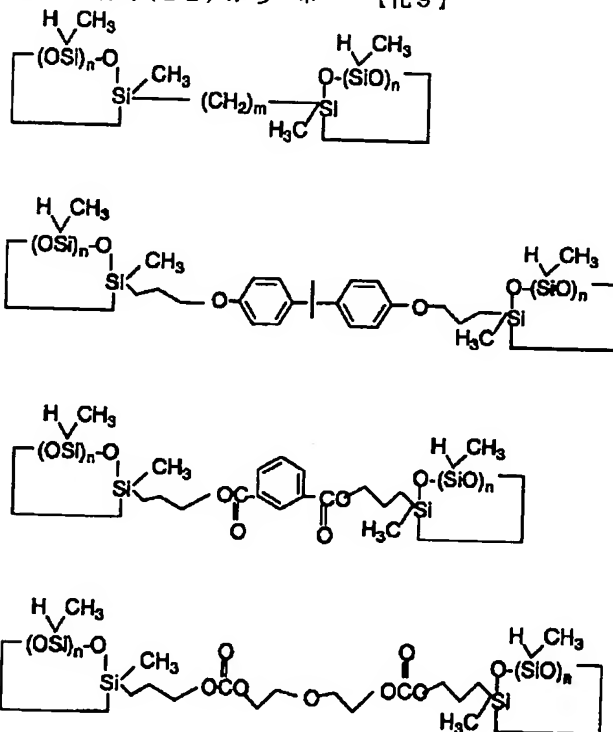
*

30
* (28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0097】上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらにはビニル系重合体(1)への相溶性を考慮して、下記のものDが好ましい。

【0098】

【化9】



(n は2~4の整数、 m は5~10の整数)

<<(C)チキソ性付与剤について(III)>>チキソ性付与剤は揺変性付与剤ともいう。チキソ性付与とは

カートリッジからビード状に押出したり、ヘラ等により塗布したり、スプレー等により吹付けたりするときのよ

うに強い力を加えられる時には流動性を示し、塗布ないしは施工後に硬化するまでの間、流下しない性質を付与するものである。

【0099】本発明の(C)成分であるチキソ性付与剤については、特に制限はないが、例えば、ディスポロン(楠本化成製)に代表されるアマイドワックスや水添ヒマシ油、脂肪酸の誘導体、1, 3, 5-トリス(トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレート等の有機系化合物や、脂肪酸や樹脂酸で表面処理した炭酸カルシウムや微粉末シリカ、カーボンブラック等の無機系化合物が挙げられる。

【0100】微粉末シリカとは、二酸化ケイ素を主成分とする天然又は人工の無機充填剤を意味する。具体的には、カオリン、クレイ、活性白土、ケイ砂、ケイ石、ケイ藻土、無水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸マグネシウム、タルク、バーライト、ホワイトカーボン、マイカ微粉末、ベントナイト、有機ベントナイト等を例示できる。

【0101】なかでも、ケイ素を含む揮発性化合物を気相で反応させることによって作られる超微粒子状無水シリカや有機ベントナイトが好ましい。少なくとも50 m²/g、更には50~400 m²/gの比表面積を有していることが好ましい。また、親水性シリカ、疎水性シリカの何れをも使用することができるが、ケイ素原子に結合した有機置換基としてメチル基のみを有するシラザン、クロロシラン、アルコキシシランもしくはポリシロキサンによりその表面が疎水処理されている疎水性シリカが好ましい。

【0102】上記の表面処理剤を具体的に例示すると、ヘキサメチルジシラザン等のようなシラザン類；トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のようなハロゲン化シラン類；トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン等のようなアルコキシシラン類(ここで、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる)；環状あるいは直鎖状のポリジメチルシロキサン等のようなシロキサン類等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でもシロキサン類(ジメチルシリコーンオイル)によって表面処理を施された疎水性微粉末シリカが揺変性付与効果の面から好ましい。

【0103】また、微粉末シリカにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリエーテル化合物、ポリエーテル化合物と官能性シランの反応生成物等やエチレンオキシド鎖を有する非イオン系界面活性剤を併用するとチキソ性が増す。この非イオン系界面活性剤は1種又は2種以上使用してもよい。

【0104】この微粉末シリカの具体例としては、例え

ば、日本アエロジル製の商品名Aerosil R974、R972、R972V、R972CF、R805、R812、R812S、RY200、RX200、RY200S、#130、#200、#300、R202等や、日本シリカ製の商品名Nipsil SSシリーズ、徳山曹達製の商品名Rheorosil MT-10、MT-30、QS-102、QS-103、Cabot製の商品名Cabosil TS-720、MS-5、MS-7、豊順洋行製のエスペンやオルガナイト等の市販品が挙げられる。

【0105】また、有機ベントナイトとは、主にモンモリロナイト鉱石を細かく粉砕した粉末状の物質で、これを各種有機物質で表面処理したものをいう。有機化合物としては脂肪族第1級アミン、脂肪族第4級アミン(これらはいずれも炭素数20以下が好ましい)などが用いられる。この有機ベントナイトの具体例としては、例えば、白石工業製の商品名オルペンD、NewDオルペン、土屋カオリン製の商品名ハードシル、Berges Pigment製のクレイ#30、Southern Clay社#33、米国National Lead製の「ベントン(Bentone)34」(ジメチルオクタデシルアンモニウムベントナイト)等が挙げられる。

【0106】チキソ性指標とは、回転粘度計による粘度測定において、回転速度の低速(例えば、0.5~12 rpm)と高速(例えば、2.5~60 rpm)とにおける見掛け粘度の比を意味する(ただし、高速回転の速度と低速回転の速度の比が少なくとも5、更には5~10の範囲内が好ましい)。

<<硬化性組成物>>本発明の硬化性組成物には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、物性調整剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化水素分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0107】また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

<ヒドロシリル化触媒について>本発明の硬化性組成物に、特に限定はされないが、硬化性を調整するためにヒドロシリル化触媒を添加しても良い。ヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。例えば、有機過酸化水素やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0108】ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、1-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(1-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-1-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのよう

なペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(1-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(1-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。
【0109】また遷移金属触媒としても特に限定されないが、具体的に例示すると、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を担持させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金-オレフィン錯体；Pt(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_n、Pt[(MeViSiO)_m]_n等の白金-ビニルシロキサン錯体；Pt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄等の白金-ホスフィン錯体；Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄等の白金-ホスファイト錯体、Pt(acac)₃が挙げられる。(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n, mは整数を表す。)

また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体；並びにLamoureuxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0110】更に、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、Rh/Al₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·xH₂O、NiCl₂、TiCl₄、等が挙げられる。

【0111】これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。

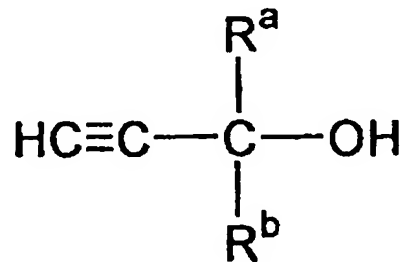
【0112】触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、Pt(acac)₃等が好ましく、更には白金-ビニルシロキサン錯体がお好ましい。触媒量としては特に制限はないが、ビニル系重合体(I)のアルケニル基1molに対して10⁻¹~10⁻⁸molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10⁻²~10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10⁻¹モル以上用いない方がよい。

<脂肪族不飽和結合を含む化合物>また、本発明の硬化性組成物に、ヒドロシリル化触媒として遷移金属触媒を用いた場合、室温よりも高い温度での保存安定性を改良するための成分として、特に限定はされないが、更に、脂肪族不飽和結合を含む化合物を添加しても良い。

【0113】脂肪族不飽和結合を含む化合物としては、

【0114】

【化10】

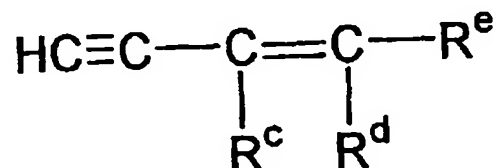


(式中、R^a、R^bは、同一または異なって、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、または、炭素数6~10のアリール基を表し、両者は相互に連結していてもよい。)で示されるアセチレンアルコール類が例示される。特に、これらアセチレンアルコール類においては、R^aあるいはR^bのかさ高さが貯蔵安定性に大きく関与しており、R^aあるいはR^bが高高いものが高温での貯蔵安定性に優れることから好ましい。しかし、嵩高いものになりすぎると、貯蔵安定性には優れるものの、硬化性が悪くなるという欠点があり、貯蔵安定性と硬化性のバランスのとれたアセチレンアルコールを選ぶことが重要である。貯蔵安定性と硬化性のバランスのとれたアセチレンアルコールの例としては、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ヘキシン-3-オール、3-エチル-1-ペンチン-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール等があげられる。

【0115】アセチレンアルコール類以外的高温での貯蔵安定性を改良する脂肪族不飽和結合を含む化合物としては、

【0116】

【化11】

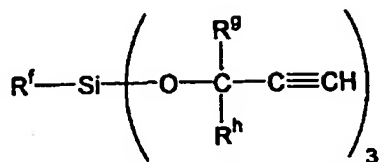


(式中、R^c、R^d、R^eは、同一または異なって、水素原子または炭素数1~6の炭化水素基であり、R^c、R^d、R^eの炭素数の総和は2~6である。ただし、R^cとR^d、または、R^cとR^eが、炭化水素基である場合に

は、相互に連結していてもよい。)で示されるエンーイン化合物、

【0117】

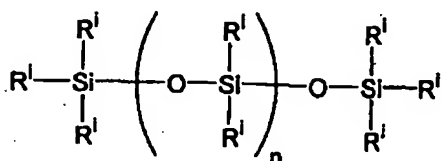
【化12】



(式中、 R^f 、 R^g 、 R^h は、同一または異なって、炭素数1~10の炭化水素基である。ただし、 R^g と R^h は相互に連結していてもよい。)で示されるシラン化合物、

【0118】

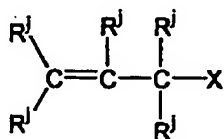
【化13】



(式中、 R^i は、それぞれ同一でも異なってもよいが、そのうち少なくとも1つはアセチレン性不飽和結合を有する、炭素数1~10の炭化水素基である。 n は、1~10の整数を表す。)で示されるポリシロキサン化合物

【0119】

【化14】



(式中、 R^j は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン、または、炭素数1~10の1価の炭化水素基を表す。 X は、塩素、臭素などのハロゲン基、または、アルコキシ基である。)で示されるオレフィン系化合物、酢酸ビニル等のオレフィン系アルコールの脂肪酸カルボン酸エステル、テトラビニルシロキサン環状体、2-ペンテンニトリルなどの脂肪酸不飽和結合を含むニトリル類、アルキルアセチレンジカルボキシレート、マレイン酸エステル、ジオルガノフマレート等が例示される。脂肪酸不飽和結合を含む化合物の使用量としては、(A)成分および(B)成分に均一に分散する限りにおいては、ほぼ任意に選ぶことができるが、ヒドロシリル化触媒に対して、2~10000モル当量の範囲で用いることが好ましい。この脂肪酸不飽和結合を含む化合物は単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。

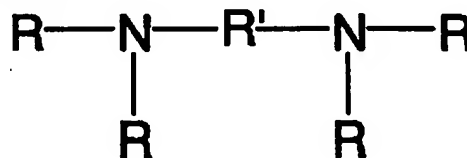
<アミン化合物>また、本発明の硬化性組成物に、ヒドロシリル化触媒として遷移金属触媒を用いた場合、硬化性を調整したり貯蔵安定性を高めたりするための成分として、特に限定はされないが、更に、アミン化合物を添加しても良い。

【0120】このアミン化合物は、分子中に少なくとも1個以上の窒素原子を含む化合物であれば特に制限はないが、ヒドロシリル化触媒の活性を下げないという点から、特に、分子内に窒素-水素結合を含まないアミン化合物が好ましく、また、貯蔵安定性を高めるという点から、分子内に2個の窒素原子を含有するアミン化合物が好ましい。

【0121】アミン化合物は、以下の構造を有するものであることが好ましい。

【0122】

【化15】



(式中、 R は、同一または異なって、炭素数1~20の1価の炭化水素基または水素原子であり、互いに連結していてもよい。好ましくは、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基である。一方、 R^i は、炭素数1~24の2価の炭化水素基である。好ましくは、炭素数1~20の飽和炭化水素基、または、炭素数1~24の、芳香環を有する炭化水素基(ただし芳香環以外の不飽和基を含まないもの)である。)

好ましいアミン化合物の具体例としては、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N 、 N -ジメチルエチレンジアミン、 N 、 N -ジエチルエチレンジアミン、 N 、 N -ジブチルエチレンジアミン、 N 、 N -ジブチル-1,3-プロパンジアミン、 N 、 N -ジメチル-1,3-プロパンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラエチルエチレンジアミン、 N 、 N -ジブチル-1,4-ブタンジアミン、2,2'-ビピリジン等が挙げられる。これらの中でも、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミンがより好ましい。

【0123】アミン化合物の使用量としては特に制限はないが、ヒドロシリル化触媒に対して、1~50モル当量の範囲で用いることが好ましい。使用量が多すぎるとヒドロシリル化触媒の活性を落とし、また、少なすぎると貯蔵安定性が下がる。これらのアミン化合物は単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。

<充填材>本発明の硬化性組成物に配合できる充填材としては、特に限定されないが、木粉、バルブ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、

硫酸バリウム、シリカ（ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石棉、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどのような繊維状充填材等が挙げられる。

【0124】これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

【0125】特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、熔融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（BET吸着法による）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。

【0126】補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが、燃焼法シリカ（ヒュームドシリカ）の1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。

【0127】また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

【0128】更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング

剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カブロン酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、カブリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、 $0.1\sim 20$ 重量%の範囲で処理するのが好ましく、 $1\sim 5$ 重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が 0.1 重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、 20 重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0129】特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

【0130】一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

【0131】重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

【0132】なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製

作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

【0133】これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きい期待できる。

【0134】充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体100重量部に対して、充填材を5~1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20~500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40~300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0135】なお、これらの中でも酸性や塩基性、特に塩基性の強い充填材等は本発明の硬化性組成物の硬化を阻害することがあるので、中性であることが望ましく、シリカ微粉末のような充填材が特に好ましい。例えば、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが更に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水処理したものが成形に適した流動性を発現しやすいため特に好ましい。また他に、増量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない充填材も用いることができる。＜微小中空粒子＞また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

【0136】このような微小中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500 μm 以下、更に好ましくは200 μm 以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が $1.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である微小中空体を用いることが好ましく、更には $0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である微小中空体を用いることが好ましい。

【0137】前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、バーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系

バルーン的具体例として、シラスバルーンとしてイチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASS MODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

【0138】前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

【0139】これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOON S、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERE S、日本フィラメント製のエクспанセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCOPOLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンには日本合成ゴム製のSX863 (P) が、市販されている。

【0140】上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリブロビレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したのも使用することができる。これらの、バルーン

は配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

【0141】バルーンの含有量は、特に限定されないがビニル系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1～50部、更に好ましくは0.1～30部の範囲で使用できる。この量が0.1部未満では軽量化の効果が小さく50部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3～50部、更に好ましくは5～30部が好ましい。＜可塑剤＞配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに交換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

【0142】なかでも数平均分子量500～15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑

剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

【0143】上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000と記載したが、好ましくは800～10000であり、より好ましくは1000～8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、また、アルキッド塗装性が改善できないことがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

10 【0144】これらの高分子可塑剤のうちで、ビニル系重合体と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法（USP4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP5010166）にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成UPシリーズ等が挙げられる（工業材料1999年10月号参照）。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げることができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なることから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

30 【0145】高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

【0146】上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

40 【0147】なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0148】可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

50 【0149】上記のような可塑剤以外にも、本発明においては、次に述べる反応性希釈剤を用いても構わない。反応性希釈剤としては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル

基を有する有機化合物が挙げられる。この化合物は、硬化前の組成物の粘度を低下させるとともに、硬化反応時にはヒドロシリル基含有化合物(II)のSi-H基とヒドロシリル化反応により結合し、結局網目構造に取り込まれるものである。このため本発明においては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する有機化合物であれば特に制限はないが、本発明のビニル系重合体(I)との相溶性が良好であるという観点からエステル基などの極性基をもった化合物が好ましい。また分子量は低いほど相溶し易くなるため好ましいが、充分相溶するものであればある程度高くても構わない。また、本発明の組成物の特徴である耐熱性、耐候性等の観点からはこの反応性希釈剤化合物中にはヒドロシリル化に対する活性の低い炭素-炭素不飽和結合は有さないことが更に好ましい。

【0150】また、反応性希釈剤化合物として、硬化養生中に揮発し得るような低沸点の化合物を用いた場合は、硬化前後で形状変化を起こしたり、揮発物により環境にも悪影響を及ぼしたりすることから、常温での沸点が100℃以上である有機化合物が特に好ましい。反応性希釈剤化合物の具体例としては1-オクテン、4-ビニルシクロヘキセン、酢酸アリル、1,1-ジアセトキシ-2-ブロペン、1-ウンデセン酸メチル、8-アセトキシ-1,6-オクタジエン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0151】一方、反応性希釈剤化合物の添加量は、ビニル系重合体(I)とヒドロシリル基含有化合物(II)とのヒドロシリル化反応による3次元的架橋構造の形成を妨げない範囲内であれば、特に制限はない。すなわち、反応性希釈剤化合物の添加量が過剰になった場合、ヒドロシリル基含有化合物(II)のSi-H基は反応性希釈剤化合物の不飽和基とのヒドロシリル化反応により消費されてしまい、ビニル系重合体(I)による3次元架橋構造の形成が不十分になることがある。

【0152】反応性希釈剤化合物はビニル系重合体(I)100重量部に対し0.1~100重量部、好ましくは0.5~70重量部、特に1~50重量部用いることが好ましい。

<溶剤>配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

<接着性付与剤>配合できる接着性付与剤としてはビニル系重合体(I)とヒドロシリル基含有化合物(II)との架橋により得られる硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好まし

い。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

【0153】それらの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

【0154】また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0155】更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を併用してもよい。

【0156】また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

【0157】シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0158】上記接着性付与剤は、ビニル系重合体(1)100重量部に対して、0.01~20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1~10重量部であり、更に好ましくは0.5~5重量部である。

【0159】上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着

性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

<導電性付与物質>本発明の硬化性組成物に、用途/必要に応じて、硬化させたときに得られる硬化物に導電性を付与するための成分として、特に限定はされないが、導電性付与物質を添加しても良い。導電性付与物質としては、カーボンブラックや金属酸化物、金属微粉末、さらには、第4級アンモニウム塩、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを有する有機化合物もしくは重合体、エーテルエステルイミド、もしくはエーテルイミド重合体、エチレンオキサイド-エビハロヒドリン共重合体、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどで代表される導電性ユニットを有する化合物、または高分子化合物などの帯電防止剤といった化合物などがあげられる。これらの導電性付与物質は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。上記カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどがあげられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はないが、導電性の抵抗領域が $10^1 \Omega \text{ cm} \sim 10^{13} \Omega \text{ cm}$ となるように添加することが好ましい。導電性付与物質の添加量は、(A)成分のビニル系重合体100重量部に対し0.1~200重量部、さらには1~100重量部用いることが好ましい。添加量が少なすぎると、得られる導電性材料の導電性にバラツキが出やすくなり、また、添加量が多くなりすぎると組成物の流動性が損なわれ、加工性の低下を招くことになる。

【0160】また、用いる導電性付与物質の種類あるいは添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害するものがあるため、導電性付与物質のヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

<<硬化物の作製方法>>ビニル系重合体(1)とヒドロシリル基含有化合物(11)は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0161】ビニル系重合体(1)とヒドロシリル基含有化合物(11)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、前述のヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されないが、遷移金属触媒が好ましく、白金-ビニルシロキサン錯体がより好ましい。このヒドロシリル化触媒は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわな

い。更に、特に限定ないが、硬化性の調整や保存安定性のために脂肪族不飽和結合を含む化合物やアミン化合物を添加するのが好ましい。

【0162】硬化温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性組成物を得ることができる。

【0163】なお、前述の貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応においては、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。この場合は、このヒドロシリル化触媒に、前述の脂肪族不飽和結合を含む化合物やアミン化合物を更に添加し、100℃～180℃の範囲内で熱硬化させるのが好ましい。100℃より低い温度では、組成物が貯蔵安定性に優れているため、硬化反応はほとんど進行しないが、100℃程度以上になると、急激にヒドロシリル化反応が進行し、短い時間で硬化物を得ることができる。

【0164】また、このヒドロシリル化触媒に脂肪族不飽和結合を含む化合物やアミン化合物を添加した硬化性組成物は、比較的高温でも貯蔵安定性に優れることから、組成物をより低い粘度で扱うことが可能となり、高温での液状射出成形等に好適である。この硬化性組成物を流動させる際には、30℃以上100℃未満の温度で行うのが好ましいが、40℃以上80℃未満の温度で流動させることがより好ましい。また、硬化性組成物を30℃以上100℃未満の温度で流動させるとともに、さらに30℃以上で流動させながら硬化反応をおこなうことができる。すなわちこの硬化性組成物を、射出成形(RIM、LIM等)用樹脂として用いることも可能である。

<<成形方法>>本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランフファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガスケットとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布した硬化性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウェットタイプと、硬化させてから挟み付けるドライタイプの両者が可能である。

<<用途>>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理

石、各種成形材料、および、細入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0165】更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイヤフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、ブーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット(ジッパーガスケット)、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムバック、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【0166】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0167】下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0168】下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したものを2本（shodex GPC K-80 2.5；昭和電工（株）製）（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）直列につないで用い、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

（製造例1）還流管および攪拌機付きの10Lのセバブルフラスコに、CuBr（36.02g、0.251mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（618mL）を加え、オイルバス中70℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（360mL、2.51mol）、アクリル酸エチル（500mL、4.62mol）、アクリル酸2-メトキシエチル（375mL、2.91mol）、2,5-ジブプロモアジピン酸ジエチル（150.68g、0.419mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（2.18mL、1.81g、10.46mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（1440mL）、アクリル酸エチル（2002mL）、アクリル酸2-メトキシエチル（1498mL）の混合液を210分かけて連続的に滴下した。モノマーの滴下途中にトリアミン（7.63mL、6.33g、36.5mmol）を追加した。反応開始より330分経過後に1,7-オクタジエン（1236mL、922g、8.37mol）、トリアミン（26.16mL、21.71g、0.125mol）を加え、引き続き70℃で250分加熱攪拌した。

【0169】反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体（アルケニル末端ポリ（アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル）の共重合体：共重合体〔1〕）を得た。

【0170】還流管付10Lセバブルフラスコに、共重合体〔1〕（2.87kg）、酢酸カリウム（79.57g）、N,N-ジメチル酢酸アミド（2.9L）を仕込み、窒素気流下100℃で12時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウム）を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより共

重合体〔2〕を得た。

【0171】還流管付10Lセバブルフラスコに、共重合体〔2〕（2.87kg）、酸性珪酸アルミ（143g、協和化学製、キョーワード700SL）、ハイドロタルサイト類（143g、協和化学製、キョーワード500SH）、トルエン（5.2L）を仕込み、窒素気流下100℃で7時間加熱攪拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することによりビニル基末端共重合体（共重合体〔3〕）を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により18000、分子量分布は1.24であった。共重合体1分子当りに導入された平均のビニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.2個であった。

【0172】なお、以下の実施例で鎖状シロキサン（シリコン）の量は、鎖状シロキサン（シリコン）のSi-H基が、共重合体〔3〕のアルケニル基の2.32当量分となるように設定した。

（実施例1～5、比較例1）（A）成分として製造例1で得られた共重合体〔3〕（アルケニル基量0.158mmol/g）100重量部に、（C）成分として表1に示される量（重量部）の各種チキソ性付与剤を混合し、3本ベイントロールに3回通した。この混合物に更に、（B）成分として鎖状シロキサン（分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン基を含有する：Si-H基量 3.70mmol/g）を充分混合し、充分脱泡した後、これらの配合物の粘度をE型粘度計（測定温度：50℃、EDH3⁺、（28φ）コーン使用）にて測定した。

【0173】この配合物と、ビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒（ 1.32×10^{-3} mmol/ μ lキシレン溶液、アルケニル基に対して白金が 1×10^{-3} 当量（モル比）となる量）、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、及び、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）を均一混合した。このようにして得られた硬化性組成物を50℃の真空オープン内にて、充分脱泡した後、カートリッジに詰め替え、ビード状に施工したもの（すなわちカートリッジから丸紐状に押出したもの）を150℃にて硬化させた。

【0174】比較例1として、チキソ性付与剤を配合しないものを同様にして評価した。

【0175】配合表および評価結果を表1に示す。表1中チキソ性指標とは、1rpmでの粘度を5rpmでの粘度で割ったものである〔ただし実施例2だけは0.5rpmでの粘度を2.5rpmでの粘度で割ったものである〕。チキソ性指標の値が大きいほど、作業時の粘度に比べて静止時の粘度が高く、作業性がよい。

【0176】

【表1】

	チキソ性付与剤	添加部数	粘度(50℃、Pa・s)		チキソ性指標	硬化後の形状
			1rpm	5rpm		
実施例 1	A1	50	117.0	75.6	1.55	良好
実施例 2	A2	50	260.0(0.5rpm)	181.4(2.5rpm)	1.43	良好
実施例 3	B1	20	150.5	93.7	1.61	良好
実施例 4	B2	20	112.0	87.8	1.28	良好
実施例 5	C1	150	137.5	80.4	1.71	良好
比較例 1	—	—	18.0	18.0	1.00	レベリング

チキソ性付与剤 : A1…ニテロン#300(カーボンブラック:新日化カーボン製)、A2…HTC#SH(同左)、
 B1…#200(フイニール:日本フイニール製)、B2…R974(同左)、
 C1…オメガサイト(有機ペイント:豊順洋行製)

表1の実施例1～5より、本発明における硬化性組成物は作業性を損なうほどには粘度を上昇させることなく、チキソ性が付与され、硬化に至るまでの形状保持性に優れることが分かる。

【0177】

【発明の効果】本発明のヒドロシリル化反応可能なアル*

*ケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体とヒドロシリル基含有化合物、チキソ性付与剤を必須成分とする硬化性組成物を用いることにより、ヒドロシリル化反応により硬化する際において、作業性の向上や現場等でのラインスピード(作業効率)の向上等が可能となり、かつ、硬化に至るまでの形状保持に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08L 33/00
83/05

識別記号

F I

C08L 83/05
C08K 5/54

ターマード(参考)

Fターム(参考) 4J002 AE03Y AE05Y BC02W BC03W
 BD12W BG04W BG05W BG07W
 BG10W CP04X DA036 DE236
 DJ016 EF006 EG006 EP006
 EU196 FB236 FD010 FD020
 FD110 FD20Y FD206 GH00
 GH01 GJ01 GJ02 GL00 GL02
 GQ01
 4J011 NA12 NB02 NB05 NC02
 4J015 CA00
 4J100 AL03P AL03R AL08Q BA05Q
 CA05 CA27 CA31 FA03 FA06
 FA19 HA25 HC01 HC46 JA01
 JA03 JA05 JA44 JA46 JA67

This Page Blank (uspto)